

Binch, Stewart, Kolasa & Brind, LLP
703-205-8000
lyn et al.
101695,777
Filed: 10-30-2003
Att. Docket: 3811-0130P



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0035276
Application Number

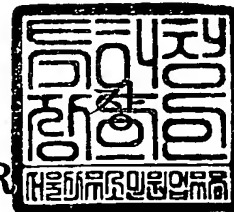
출원 년 월 일 : 2003년 06월 02일
Date of Application JUN 02, 2003

출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 10 월 31 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.06.02
【발명의 명칭】	실록산계 수지 및 이를 이용한 반도체 층간 절연막
【발명의 영문명칭】	Siloxane-based Resin and Semiconductive Interlayer Insulating Film Using the Same
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	김학제
【대리인코드】	9-1998-000041-0
【포괄위임등록번호】	2000-033491-4
【대리인】	
【성명】	문혜정
【대리인코드】	9-1998-000192-1
【포괄위임등록번호】	2000-033492-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	류이열
【성명의 영문표기】	LYU, Yi Yeol
【주민등록번호】	660415-1143119
【우편번호】	305-728
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 110-304
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	임진형
【성명의 영문표기】	YIM, Jin Heong
【주민등록번호】	671211-1122727
【우편번호】	305-728
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 108동 106호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 류준성
 【성명의 영문표기】 RYU, Joon Sung
 【주민등록번호】 710719-1148417
 【우편번호】 407-765
 【주소】 인천광역시 계양구 계산3동 현대아파트 108-904
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 송기용
 【성명의 영문표기】 SONG, Ki Yong
 【주민등록번호】 640128-1482413
 【우편번호】 138-829
 【주소】 서울특별시 송파구 방이동 89번지 올림픽선수촌 아파트 117-1004
 【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 김학제 (인) 대리인
 문혜정 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	6 면	6,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	18 항	685,000 원
【합계】		720,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 실록산계 수지 및 이를 이용한 반도체 층간 절연막에 관한 것으로, 보다 상세하게는 새로운 구조의 실록산계 수지를 제공하고, 이를 이용하여 반도체 층간 절연막을 제조하여, 기계적 물성, 열 안정성 및 균열에 대한 저항성이 향상된 반도체 층간 절연막을 제공할 수 있다.

【색인어】

실록산계 수지, 반도체 층간 절연막, 가수분해, 축합반응, 기공형성물질

【명세서】

【발명의 명칭】

실록산계 수지 및 이를 이용한 반도체 층간 절연막 {Siloxane-based Resin and Semiconductive Interlayer Insulating Film Using the Same}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 실록산계 수지 및 이를 이용한 반도체 층간 절연막에 관한 것으로, 보다 상세하게는 새로운 구조의 실록산계 수지와, 이를 이용한 반도체 층간 절연막에 관한 것이다.
- <2> 반도체의 집적도가 증가함에 따라 소자의 성능은 배선 속도에 좌우되며, 배선에서의 저항과 커패시티를 적게하기 위해서는 층간 절연막의 축적용량을 낮추는 것이 요구된다. 구체적으로는 미국특허 제3,615,272, 4,399,266, 4,756,977 및 4,999,397호에서는 기존의 화학적 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition)을 이용한 유전율 4.00의 SiO_2 대신에 SOD(Spin on Deposition)이 가능한 유전율 2.5~3.1 정도의 폴리실세스퀴옥산(Polysilsesquioxane)을 사용하였으며, 이 경우 좋은 평탄화 특성으로 인해 스핀코팅방법을 적용하는 것도 가능하다.
- <3> 상기 하이드로젠 실세스퀴옥산 및 이의 제조방법은 본 기술분야에 공지되어 있다. 예를 들면 미국특허 제3,615,272호에는 벤젠술폰산 수화물 가수분해 매개물 중에서 트리클로로실란을 가수분해한 후, 수지를 물 또는 수성황산으로 세척하는 단계를 포함하는 공정에 의해 근본적으로 완전히 축합된 하이드로젠 수지의 제조방법이 개시되어 있다. 또한 미국특허 제 5,010,159호에는 아릴술폰산 수화물 가수분해 매개물 중에서 하이드로 실란을 가수분해하여 수

지를 형성하고 나서, 이 수지를 중화제와 접촉시키는 단계를 포함하는 방법이 개시되어 있다. 미국특허 제6,232,424호에서는 모노머로 테트라알콕시실란(tetraalkoxysilane), 유기실란(organosilane) 및 유기트리알콕시실란(organotrialkoxysilane)을, 물과 촉매를 이용하여 가수분해, 축합반응시켜 용액 안정성(solution stability)이 뛰어나고 잘 녹는 실리콘 수지 및 이의 제조방법을 개시하였다. 미국특허 제6,000,339호에서는 산소 플라즈마에 대한 저항성 및 물성의 개선, 그리고 두꺼운 박막형성을 목적으로 알콕시실란(alkoxysilane), 불소가 함유된 알콕시실란(fluorine-containing alkoxysilane), 및 알킬알콕시실란(alkylalkoxysilane) 중에 선택된 모노머와 티타늄(Ti) 또는 지르코늄(Zr) 알콕사이드(alkoxide) 화합물을 물과 촉매를 이용하여 반응시킨 실리카계(silica-based) 화합물을 개시하였다. 미국특허 제5,853,808호에서는 박막에서 SiO_2 의 함량을 높이기 위하여 유기실란(organosilane)의 β 위치에 다른 원소 또는 반응성기(reactive group)가 치환된 화합물을 이용하여 생성한 실록산(siloxane), 실세스퀴옥산(silsesquioxane)계 폴리머 및 이를 이용한 박막 조성물을 개시하였다. 유럽특허 제 0 997 497 A1 에서는 여러 가지 모노알콕시실란(monoalkoxysilanes), 디알콕시실란(dialkoxysilanes), 트리알콕시실란(trialkoxysilanes), 테트라알콕시실란(tetraalkoxysilanes) 및 트리알콕시실란 다이머(trialkoxysilane dimers) 등의 알콕시실란(alkoxysilane) 화합물들의 조합에 의한 가수분해 및 축합 반응의 조성물을 박막 절연막으로 사용함을 개시하였다.

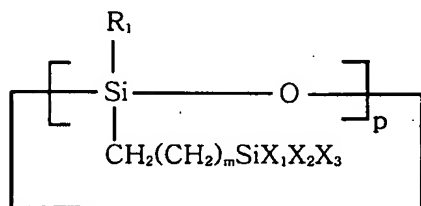
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<4> 본 발명은 상기와 같은 종래기술을 보다 발전시킨 것으로, 기계적 물성 및 우수한 저유전 성질을 지니는 실록산계 수지를 제공하고, 이를 반도체 층간 절연막의 형성에 적용하여 저유전성 반도체 층간 절연막을 제공함을 목적으로 한다.

<5> 즉, 본 발명은 하기 화학식 1 및 화학식 2의 모노머를 유기용매 하에서 산 또는 염기 촉매와 물을 이용하여 가수분해 및 축합 반응시켜 제조되는 실록산계 수지에 관한 것이다.

<6> [화학식 1]

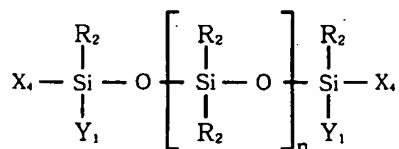
<7>



<8> 상기 식에서 R_1 은 수소원자, $C_1 \sim C_3$ 의 알킬기 또는 $C_6 \sim C_{15}$ 의 아릴기이고, X_1, X_2, X_3 는 각각 독립적으로 $C_1 \sim C_3$ 의 알킬기, $C_1 \sim C_{10}$ 의 알콕시기, 또는 할로젠원자로서, 상기 X_1, X_2, X_3 중 적어도 하나는 가수분해가능한 작용기이며, m 은 0~10의 정수이고, p 는 3~8의 정수이다.

<9> [화학식 2]

<10>



<11> 상기 식에서 R_2 은 각각 독립적으로 수소원자, $C_1 \sim C_3$ 의 알킬기 또는 $C_6 \sim C_{15}$ 의 아릴기이고, X_4 는 $C_1 \sim C_{10}$ 의 알콕시기이며, Y_1 은 $C_1 \sim C_3$ 의 알킬기 또는 $C_1 \sim C_{10}$ 의 알콕시기이고, n 은 0 또는 1~10의 정수이다.

<12> 본 발명의 다른 측면은 상기 실록산계 수지를 유기용매에 녹여서 실리콘 기판 위에 코팅한 후, 열 경화시켜 제조되는 반도체 층간 절연막의 형성방법에 관한 것이다.

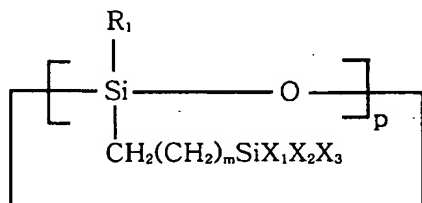
<13> 본 발명의 또 다른 측면은 상기 실록산계 수지로 이루어진 반도체 층간 절연막에 관한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<14> 이하에서 본 발명에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

<15> 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 환형(Cyclic)구조를 가지는 실록산계 모노머와 하기 화학식 2로 표시되는 직선형(Linear) 실록산계 모노머를 축합중합시켜 유전율 3.0 이하의 실록산계 수지를 제공한다.

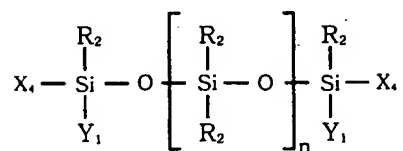
<16> 【화학식 1】



<17> 상기 식에서 R_1 은 수소원자, $C_1 \sim C_3$ 의 알킬기 또는 $C_6 \sim C_{15}$ 의 아릴기이고, X_1 , X_2 , X_3 는 각각 독립적으로 $C_1 \sim C_3$ 의 알킬기, $C_1 \sim C_{10}$ 의 알콕시기, 또는 할로젠원자로서, 상기 X_1 , X_2 ,

X_3 중 적어도 하나는 가수분해가능한 작용기이며, m 은 0~10의 정수이고, p 는 3~8의 정수이다

<18> 【화학식 2】



<19> 상기 식에서 R_2 은 각각 독립적으로 수소원자, $C_1 \sim C_3$ 의 알킬기 또는 $C_6 \sim C_{15}$ 의 아릴기이고, X_4 는 $C_1 \sim C_{10}$ 의 알콕시기이며, Y_1 은 $C_1 \sim C_3$ 의 알킬기 또는 $C_1 \sim C_{10}$ 의 알콕시기이고, n 은 0 또는 1~10의 정수이다.

<20> 상기 실록산계 수지 제조시 화학식 1의 모노머와 화학식 2의 모노머의 혼합 몰(mol)비는 1:99~99:1 로 한다.

<21> 상기 실록산계 수지 제조시 사용되는 산 또는 염기 촉매로는 염산(hydrochloric acid), 질산(nitric acid), 벤젠 술폰산(benzene sulfonic acid), 옥살릭산(oxalic acid), 포름산(formic acid), 수산화칼륨(potassium hydroxide), 수산화나트륨(sodium hydroxide), 트리에틸아민(triethylamine), 탄산수소나트륨(sodium bicarbonate), 피리딘(pyridine) 등을 사용할 수 있다. 상기 촉매는 모노머에 대한 촉매의 몰(mol)비가 1:0.000001~1:10가 되는 범위에서 사용한다.

<22> 상기 가수분해반응 및 축합반응에 첨가되는 물은 모노머에 대한 물의 몰(mol)비가 1:1~1:1000의 범위에서 사용된다.

<23> 실록산계 수지 제조시 유기용매로는 헥산(hexane) 등의 지방족 탄화수소 용매(aliphatic hydrocarbon solvent); 아니솔(anisol), 메시틸렌(mesitylene), 크실렌(xylene) 등의 방향족 탄화수소 용매(aromatic hydrocarbon solvent); 메틸 이소부틸 케톤(methyl isobutyl ketone), 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrrolidinone), 아세톤(acetone) 등의 케톤계 용매(ketone-based solvent); 시클로헥산온(cyclohexanone), 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran), 이소프로필 에테르(isopropyl ether) 등의 에테르계 용매(ether-based solvent); 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 부틸 아세테이트(butyl acetate), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate) 등의 아세테이트계 용매(acetate-based solvent); 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 부틸 알코올(butyl alcohol) 등의 알코올계 용매(alcohol-based solvent); 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide), 디메틸포름아미드(dimethylformamide) 등의 아미드계 용매; 실리콘계 용매(silicon-based solvent); 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

<24> 축합반응에서 온도는 0~200℃, 바람직하게는 50~110℃의 범위로, 반응시간은 0.1시간~100시간, 바람직하게는 5~48시간으로 조절한다.

<25> 상기에서 제조된 실록산계 수지는 중량평균 분자량이 3,000~300,000의 범위가 되고, 제조된 수지의 전체 말단기 중 Si-OR 함량이 5% 이상이 되는 것이 바람직하다.

<26> 본 발명에서는 상기의 실록산계 수지를 용매에 녹여서 기판 위에 코팅한 후, 경화시켜 반도체 층간 절연막을 제조하는 방법을 제공한다. 이렇게 제조된 박막은 유전율 3.0 이하의 저 유전율 특성을 나타내며, 기계적 특성 및 내열성이 우수하다.

<27> 이를 보다 상세하게 설명하면, 용매에 용해된 실록산계 수지를 기판상에 코팅한 후 주위 환경에 노출시키는 것과 같은 단순 공기 건조법, 경화 공정의 초기 단계에서 진공을 적용하거나 200℃ 이하에서 약하게 가열하는 법과 같은 증발에 적합한 수단을 사용하여 기판으로부터 용매를 증발시켜 실록산계 수지 막이 기판상에 침착되게 한다. 다음으로 이 막을 1~150분 동안 150~600℃, 바람직하게는 200~450℃의 온도로 열경화시켜 균열이 없는 불용성 피막을 형성시킨다. 균열이 없는 피막이란 1000배율의 광학현미경으로 관찰할때, 육안으로 볼 수 있는 임의의 균열이 관찰되지 않는 피막을 뜻하며, 불용성 피막이란 실록산계 수지를 침착시켜 막을 형성시키는 용매 또는 수지를 도포시키기에 유용한 것으로 기술된 용매에 본질적으로 용해되지 않는 피막을 말한다.

<28> 상기 반도체 층간 절연막의 제조시 기공형성 물질을 혼합하여 박막에 미세기공을 형성하는 경우 유전율이 2.5 이하까지 조절된 저유전율 박막을 제조할 수 있다. 이러한 목적으로 기공형성 물질이 혼합된 경우 기공형성 물질의 분해온도 이상으로 박막을 가열하여 기공형성 물질을 분해시키는 과정을 거쳐야 한다.

<29> 이러한 기공형성물질로는 구체적으로 사이클로덱스트린(cyclodextrin) 및 그의 유도체, 폴리카프로락톤(polycaprolactone) 및 그의 유도체 등을 예로 들 수 있으며, 이에 한정되지 않고 종래에 기공형성물질로 적용가능한 것으로 알려진 모든 물질을 사용할 수 있다. 기공형성 물질이 첨가되는 경우 그 비율은 실록산계 수지 고형분 무게에 대해 1~70 중량%가 되도록 혼합된다.

<30> 상기 절연막 제조과정에서 유기용매로는 헥산(hexane) 등의 지방족 탄화수소 용매(aliphatic hydrocarbon solvent); 아니솔(anisol), 메시틸렌(mesitylene), 자일렌(xylene) 등의 방향족 탄화수소 용매(aromatic hydrocarbon solvent); 메틸 이소부틸 케톤(methyl

isobutyl ketone), 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrrolidinone), 아세톤(acetone) 등의 케톤계 용매(ketone-based solvent); 시클로헥산온(cyclohexanone), 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran), 이소프로필 에테르(isopropyl ether) 등의 에테르계 용매(ether-based solvent); 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 부틸 아세테이트(butyl acetate), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate) 등의 아세테이트계 용매(acetate-based solvent); 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 부틸 알코올(butyl alcohol) 등의 알코올계 용매(alcohol-based solvent); 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide), 디메틸포름아미드(dimethylformamide) 등의 아미드계 용매; 실리콘계 용매(silicon-based solvent); 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

<31> 용매는 실록산계 수지를 기판에 도포하기 위해 요구되는 농도까지 충분한 양이 존재하여야 하는데, 바람직하게는 코팅용 조성물 중 20~99.9 중량%, 보다 바람직하게는 70~95중량%의 범위가 되도록 하는 것이 좋다. 상기 용매의 함량이 20중량% 미만인 경우 실록산계 수지가 용매에 완전히 녹지 않으며, 99.9 중량%를 초과하는 경우 박막이 1000Å 이하로 얇게 형성되는 문제점이 있다.

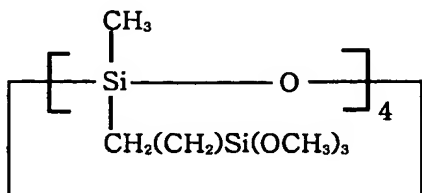
<32> 기판에 실록산계 수지를 도포하기 위한 방법으로는 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 분무코팅(spray coating), 흐름코팅(flow coating), 스크린 인쇄(screen printing) 등을 예로 들 수 있으며, 가장 바람직한 도포방법은 스핀코팅이다.

<33> 이하에서 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다.

<34> 실시예 1 : 모노머 합성

<35> 실시예 1-1 : 환형(Cyclic) 구조의 실록산계 모노머(A) 합성

<36>



<37> 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실옥산

(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane) 29.014mmol(10.0g)과 크실렌 용

액에 녹아있는 플레티늄(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착화물

(platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex(solution in xylene))

0.164g을 플라스크에 투입한 후, 디에틸 에테르 300ml를 넣어 희석시켰다. 이후 온도를 -78℃

로 낮춘 후, 트리클로로실란 127.66mmol(17.29g)을 서서히 가한 다음, 반응온도를 서서히 상온

으로 상승시켰다. 상온에서 20시간 반응을 진행시킨 후, 0.1토르 정도의 감압하에서 휘발성

물질을 제거하고, 펜탄 100 ml을 가한 다음, 1시간 교반후 셀라이트(celite)를 통해 필터링하

여, 무색의 맑은 용액을 얻었다. 다시 0.1토르 정도의 감압하에서 펜탄을 제거하여, 무색의

액체형태의 화합물 $[-Si(CH_3)(CH_2CH_2SiCl_3)O-]_4$ 을 95%의 수율로 얻었다. 이 화합물

11.28mmol(10.0g)을 테트라히드로퓨란 500ml로 희석시키고, 트리에틸아민 (triethylamine)

136.71mmol(13.83g)을 첨가하였다. 이후 온도를 -78℃로 낮춘 후, 메틸알콜 136.71mmol

(4.38g)을 서서히 가하고, 반응온도를 서서히 상온까지 온도를 올렸다. 상온에서 15시간 반응

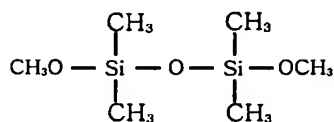
을 진행시킨 후, 셀라이트(celite)를 통해 필터링하고, 0.1토르 정도의 감압하에서 휘발성 물

질을 제거하였다. 여기에 헥산 100ml을 가하고, 1시간 교반 후 셀라이트(celite)를 통해 필터링한 다음 활성탄 (activated carbon) 5g을 넣고 10시간 교반한 후 필터링하였다. 이 용액을 0.1토르 정도의 감압하에서 헥산을 제거하여, 무색 액체 모노머(A)를 제조하였다. 합성된 모노머를 CDCl_3 에 녹여 NMR을 측정한 결과는 아래와 같다.

<38> ^1H NMR(300MHz) data : δ 0.09(s, 12H, $4 \times \text{CH}_3$), 0.52~0.64(m, 16H, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_2-$), 3.58(s, 36H, $4 \times [\text{OCH}_3]_3$)

<39> 실시예 1-2 : 실록산계 모노머 (B) 합성

<40>



<41> 1,3-디클로로테트라메틸디실록산(1,3-dichlorotetramethyldisiloxane)

249.208mmol(10.0g)을 플라스크에 투입한 다음, 테트라히드로퓨란 500ml를 넣어 희석시켰다.

이후 온도를 -78°C 로 낮춘 후, 트리에틸아민 108.212mmol(10.95g)을 첨가한 다음, 메틸알콜

107.990mmol(3.46g)을 서서히 가하고, 반응온도를 서서히 상온까지 상승시켰다. 상온에서 15

시간 반응을 진행시킨 후, 셀라이트를 통해 필터링하고, 0.1토르 정도의 감압하에서 휘발성 물

질을 제거하였다. 여기에 헥산 100ml을 가하고, 1시간 교반한 후, 셀라이트를 통해 필터링하

고, 0.1토르 정도의 감압하에서 헥산을 제거하여 얻은 무색의 액체를 단순증류(simple

distillation)하여 무색의 액체 모노머 (B)를 제조하였다. 합성된 모노머를 CDCl_3 에 녹여 NMR

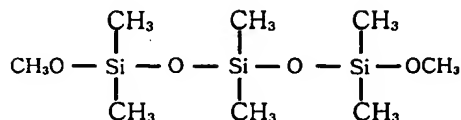
을 측정한 결과는 아래와 같다.

<42> ^1H NMR(300MHz) data : δ 0.068(s, 12H, $4 \times \text{CH}_3$), 3.45(s, 6H, $2 \times \text{OCH}_3$)



<43> 실시예 1-3 : 실록산계 모노머 (C) 합성

<44>



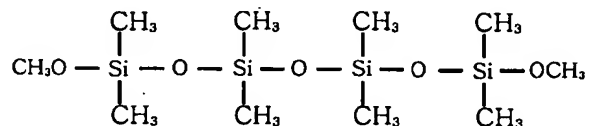
<45> 1,3-디클로로테트라메틸디실록산 대신에 1,5-디클로로헥사메틸트리실록산

(1,5-dichlorohexamethyltrisiloxane)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1-2와 동일한 방법으로 제조하였다. 합성된 모노머를 CDCl_3 에 녹여 NMR 측정한 결과는 아래와 같다.

<46> ^1H NMR(300MHz) data : δ 0.068(s, 12H, 4 \times CH₃), 0.077(s, 3H, -CH₃), 3.44(s, 6H, 2 \times OCH₃)

<47> 실시예 1-4 : 실록산계 모노머 (D) 합성

<48>



<49> 1,3-디클로로테트라메틸디실록산 대신에 1,7-디클로로옥타메틸테트라실록산

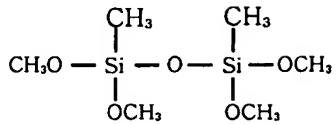
(1,7-dichlorooctamethyltetrasiloxane)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1-2와 동일한 방법으로 제조하였다. 합성된 모노머를 CDCl_3 에 녹여 NMR 측정한 결과는 아래와 같다.

<50> ^1H NMR(300MHz) data : δ 0.068(s, 24H, 8 \times CH₃), 3.45(s, 6H, 2 \times OCH₃)

<51> 실시예 1-5 : 실록산계 모노머 (E) 합성



<52>



<53>

시그마 알드리치 (주)에서 구입하여 사용하였다.

<54> 실시예 2 : 실록산계 수지 합성

<55>

상기 제조예에서 얻어진 환형(Cyclic) 실록산계 모노머 (A)와 직선형(Linear) 실록산계 모노머 (B), (C), (D) 및 (E) 중 하나의 모노머를 플라스크에 넣고, 총 모노머의 15배 정도의 테트라히드로퓨란을 넣어 모노머를 희석시킨 후, 플라스크의 내부 온도를 -78℃까지 내렸다. -78℃에서 일정량의 염산(HCl)과 물을 넣고, 반응기 온도를 70℃로 서서히 올린 후, 반응을 20시간 진행시켰다. 반응용액을 분별 깔대기에 옮긴 후, 최초 넣어 준 테트라히드로퓨란과 동일한 양의 디에틸에테르와 테트라히드로퓨란을 첨가하고, 총 용매의 1/10배 가량의 물로 3회 씻어 준 다음, 감압 하에서 휘발성 물질을 제거하여 흰색 분말 형태의 중합체를 얻었다. 상기의 방법으로 얻은 중합체를 완전히 맑은 용액이 될때까지 소량의 아세톤을 넣어 녹이고, 이 용액을 기공이 0.2 μm인 필터를 이용하여 미세한 분말 및 기타 이물질을 제거하여 맑은 용액부분만을 취한 후, 물을 서서히 첨가하였다. 이때 생성된 흰색 분말과 용액부분(아세톤과 물의 혼합용액)을 분리한 후, 0~20℃, 0.1토르 감압 하에서 10시간 동안 흰색 분말을 말려서 분별된 실록산계 수지를 얻었다. 각각의 전구체 합성에 사용된 모노머, 산촉매, 물 및 얻은 실록산계 수지량은 하기의 표 1과 같다.

<56>

【표 1】

실록산 수지	모노머 종류 (mmol)					HCl (mmol)	H ₂ O (mmol)	얻은 수지량 (g)
	모노머 (A)	모노머 (B)	모노머 (C)	모노머 (D)	모노머 (E)			
(a)	6.621	15.450				0.110	310	4.85
(b)	15.450	15.450				0.216	721	9.70
(c)	11.998	5.142				0.145	514	6.85
(d)	11.998		5.142			0.145	514	6.70
(e)	11.998			5.142		0.145	514	7.55
(f)	11.998			5.142		0.145	857	7.60
(g)	11.998			5.142		1.450	514	7.85
(h)	11.998			5.142		0.101	514	7.80
(i)	11.998			5.142		0.080	514	7.10
(j)	11.998			5.142		0.048	514	6.35
(k)	9.599				22.397	0.102	627	7.53
(l)	7.199				28.796	0.101	617	7.56
(m)	4.799				43.194	0.115	705	7.71

<57> 실시예 3 : 실록산계 수지 분석

<58> 실시예 2에서 제조된 실록산계 수지의 Si-OH 함량, Si-OCH₃ 함량, Si-CH₃ 함량 측정치는 하기 표 2과 같다.

<59> 【표 2】

실록산 수지	Si-OH (%)	Si-OCH ₃ (%)	Si-CH ₃ (%)
(a)	6.2	0.3	93.5
(b)	14.3	0.5	85.1
(c)	28.6	0.7	70.7
(d)	30.6	1.0	68.4
(e)	28.1	0.9	71.0
(f)	29.9	0.6	69.5
(g)	18.3	0.7	81.0
(h)	32.4	0.9	66.7
(i)	33.3	1.0	65.7
(j)	41.2	1.4	57.4
(k)	33.2	1.8	65.0
(l)	32.1	1.5	66.4
(m)	27.3	1.5	71.2



<60> ※ Si-OH 함량, Si-OCH₃ 함량, Si-CH₃ 함량: 핵자기공명분석기(NMR, Bruker社)를 사용하여 하기 식에 따라 계산하였다.

<61> · Si-OH(%)=Area(Si-OH) ÷ [Area(Si-OH)+Area(Si-OCH₃)/3+Area(Si-CH₃)/3] ×100

<62> · Si-OCH₃(%)=Area(Si-OCH₃)/3 ÷ [Area(Si-OH)+Area(Si-OCH₃)/3+Area(Si-CH₃)/3] ×100

<63> · Si-CH₃(%)=Area(Si-CH₃)/3 ÷ [Area(Si-OH)+Area(Si-OCH₃)/3+Area(Si-CH₃)/3] ×100

<64> 실시예 4 : 박막두께 및 굴절을 측정

<65> 실시예 2에서 제조된 실록산계 수지 또는 실시예 2에서 제조된 실록산계 수지에 기공형성 물질인 헵타키스[2,3,6-트리-메톡시]-베타-사이클로덱스트린 (heptakis[2,3,6-tri-O-methyl]-β-cyclodextrin)을 하기 표 3과 같은 무게비로 혼합하고, 용매로서 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate)를 혼합하여 전체 조성물중 고형분 함량이 25 중량%가 되도록 하였다. 이 조성물을 3000RPM으로 30초간 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅을 하였다. 그 후, 조성물이 코팅된 기판을 질소 분위기의 핫플레이트(hot plate)에서 100℃에서 1분간, 그리고 250℃에서 1분간 가열하여 유기용매를 제거하였다. 그 후 진공 분위기에서 분당 3℃씩 올려 420℃까지 올린 후, 420℃에서 1시간 소성시켜 제조한 박막의 두께(thickness) 및 굴절률(refractive index)을 측정하였다. 이때 박막의 두께는 프로파일러(profilometer)를 이용하여 5회 측정하여 평균값을 취하고, 굴절율은 프리즘 커플러를 이용하여 5회 측정하여 평균값을 취하였다. 또한 두께 및 굴절을 균일도(uniformity)는 웨이퍼의 5 지점을 측정하여 그 차이로 산출하였다.

<66> 【표 3】

박막 조성물			두께 (Å)	굴절율	굴절율 균일도 (%)	두께 균일도 (%)
실록산 수지종 류	실록산 수지의 함량 (중량%)	기공형성 물질의 함량 (중량%)				
(a)	100	-	9647	1.4056	0.074	2.09
(a)	70	30	8946	1.3614	0.158	1.53
(b)	100	-	11665	1.4204	0.049	0.45
(b)	70	30	9283	1.3412	0.037	1.99
(c)	100	-	10193	1.4299	0.031	0.62
(c)	70	30	8983	1.3298	0.105	1.81
(d)	100	-	11131	1.4355	0.010	0.45
(d)	70	30	10075	1.3278	0.196	1.10
(e)	100	-	10289	1.4395	0.052	2.56
(e)	70	30	9604	1.3202	0.216	2.34
(f)	100	-	12051	1.4358	0.081	1.23
(f)	70	30	7540	1.3290	0.107	1.57
(g)	100	-	13453	1.4207	0.047	0.92
(g)	70	30	8829	1.3385	0.089	1.04
(h)	100	-	12011	1.4397	0.023	1.38
(h)	70	30	9739	1.3225	0.059	1.97
(i)	100	-	11513	1.4403	0.072	2.52
(i)	70	30	8508	1.3217	0.126	1.48
(j)	100	-	12485	1.4454	0.032	0.72
(j)	70	30	9787	1.3170	0.089	0.91
(k)	100	-	10138	1.4249	0.081	1.31
(k)	70	30	9387	1.3128	0.031	1.02
(l)	100	-	7681	1.4190	0.076	1.30
(l)	70	30	7499	1.3065	0.030	0.94
(m)	100	-	8245	1.4086	0.082	1.05
(m)	70	30	7958	1.3206	0.028	0.75

<67> 실시예 5 : 유전율(dielectric constant) 측정

<68> 제조된 다공성 박막의 유전율을 측정하기 위하여 보론(boron)으로 도핑된 P타입의 실리콘 웨이퍼 위에 실리콘 열산화막을 3000Å 도포한 다음에 메탈 이베포레이터(metal evaporator)로 티타늄 박막 100Å, 알루미늄 박막 2000Å, 티타늄 박막 100Å 을 증착한 다음 실시예 4와 같은 방법으로 저유전 박막을 코팅하였다. 이후에 전극지름이 1mm로 설계된 하드

마스크(hard mask)를 이용하여 1mm 지름을 가지는 원형의 티타늄 박막 100Å, 알루미늄 박막 5000Å을 증착하여 MIM(metal-insulator-metal)구조의 유전율 측정용 저유전 박막을 완성하였다. 이러한 박막을 Probe station(micromanipulator 6200 probe station)이 장착된 PRECISION LCR METER (HP4284A)를 이용하여 100KHz의 주파수에서 정전용량(capacitance)을 측정하였다. 유전율을 계산하기 위해서 박막의 두께를 프리즘커플러로 측정하여 다음과 같은 계산식으로 유전율을 계산하였다.

$$<69> \quad k = C \times d / \epsilon_0 \times A$$

<70> k : 유전율 (dielectric ratio)

<71> C : 정전용량 (Capacitance)

<72> A : 전극의 접촉 단면적

<73> ϵ_0 : 진공의 유전 상수 (Dielectric constant)

<74> d : 저유전 박막의 두께

<75>

【표 4】

실록산 수지 종류	박막 조성물		유전율
	실록산 수지 함량 (중량%)	기공형성 물질 함량 (중량%)	
(a)	100	-	2.83
(a)	70	30	2.67
(b)	100	-	2.72
(b)	70	30	2.23
(c)	100	-	2.74
(c)	70	30	2.37
(d)	100	-	2.79
(d)	70	30	2.25
(e)	100	-	2.71
(e)	70	30	2.17
(f)	100	-	2.78
(f)	70	30	2.19
(g)	100	-	2.80
(g)	70	30	2.28
(h)	100	-	2.80
(h)	70	30	2.21
(i)	100	-	2.81
(i)	70	30	2.20
(j)	100	-	2.66
(j)	70	30	2.10
(k)	100	-	2.76
(k)	70	30	2.26
(l)	100	-	2.75
(l)	70	30	2.26
(m)	100	-	2.71
(m)	70	30	2.20

<76> 실시예 6 : 경도(hardness)와 모듈러스(modulus) 측정

<77> 실시예 4에서 제조된 박막에서 MTS사의 나노인덴터(nanoindenter) II를 이용하여 박막으로의 나노인덴터로 압입개시 후, 압입깊이가 박막 전체 두께의 10% 압입이 이루어졌을때 박막의 경도(hardness)와 모듈러스(modulus)를 측정하였다. 각 샘플에 대하여 신뢰도를 확신하기 위해 6 지점(point)를 압입(indent)하여 평균값을 계산하여 표 5에 나타내었다.



<78> 【표 5】

박막 조성물			경도 (GPa)	모듈러스 (GPa)
실록산 수지 종류	실록산 수지 함량 (중량%)	기공형성 물질 함량 (중량%)		
(a)	100	-	0.40	2.47
(a)	70	30	0.27	2.06
(b)	100	-	0.59	3.62
(b)	70	30	0.39	2.46
(c)	100	-	1.00	5.33
(c)	70	30	0.51	2.84
(d)	100	-	0.97	5.44
(d)	70	30	0.44	2.57
(e)	100	-	1.19	6.27
(e)	70	30	0.48	2.70
(f)	100	-	1.12	6.01
(f)	70	30	0.52	3.18
(g)	100	-	0.70	3.97
(g)	70	30	0.37	2.60
(h)	100	-	1.24	6.72
(h)	70	30	0.47	2.93
(i)	100	-	1.25	6.58
(i)	70	30	0.48	2.98
(j)	100	-	1.33	6.97
(j)	70	30	0.50	3.00
(k)	100	-	1.15	6.33
(k)	70	30	0.40	2.51
(l)	100	-	1.11	5.94
(l)	70	30	0.39	2.78
(m)	100	-	1.04	5.50
(m)	70	30	0.36	2.46

【발명의 효과】

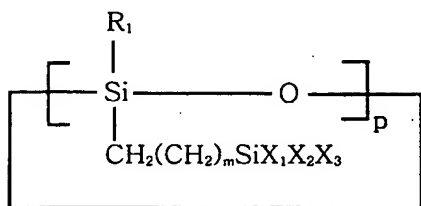
<79> 본 발명에 의해 기계적 물성, 열 안정성 및 균열에 대한 저항성이 우수한 저유전 성질을 지니는 실록산계 수지를 반도체 층간 절연막의 형성에 적용하여 저유전성 반도체 층간 절연막을 제조할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

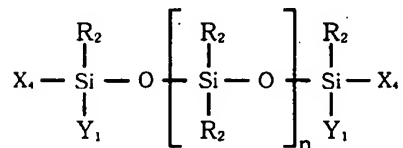
하기 화학식 1 및 화학식 2의 모노머를 유기용매 하에서 산 또는 염기 촉매와 물을 이용하여 가수분해 및 축합 반응시켜 제조되는 실록산계 수지.

[화학식 1]



상기 식에서 R₁은 수소원자, C₁~C₃의 알킬기 또는 C₆~C₁₅의 아릴기이고, X₁, X₂, X₃는 각각 독립적으로 C₁~C₃의 알킬기, C₁~C₁₀의 알콕시기, 또는 할로겐원자로서, 상기 X₁, X₂, X₃ 중 적어도 하나는 가수분해가능한 작용기이며, m은 0~10의 정수이고, p는 3~8의 정수이다.

[화학식 2]



상기 식에서 R₂은 각각 독립적으로 수소원자, C₁~C₃의 알킬기 또는 C₆~C₁₅의 아릴기이고, X₄는 C₁~C₁₀의 알콕시기이며, Y₁은 C₁~C₃의 알킬기 또는 C₁~C₁₀의 알콕시기이고, n은 0 또는 1~10의 정수이다.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1의 모노머와 상기 화학식 2의 모노머의 몰비가 1:99~99:1인 것을 특징으로 하는 실록산계 수지.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 산 또는 염기 촉매가 염산(hydrochloric acid), 질산(nitric acid), 벤젠 술폰산(benzene sulfonic acid), 옥살릭산(oxalic acid), 포름산(formic acid), 수산화칼륨(potassium hydroxide), 수산화나트륨(sodium hydroxide), 트리에틸아민(triethylamine), 탄산수소나트륨(sodium bicarbonate), 또는 피리딘(pyridine)인 것을 특징으로 하는 실록산계 수지.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 모노머와 산 또는 염기 촉매의 몰비가 1:0.000001~1:10의 범위인 것을 특징으로 하는 실록산계 수지.

【청구항 5】

제 1항에 있어서, 상기 모노머와 물의 몰비가 1:1~1:1000의 범위인 것을 특징으로 하는 실록산계 수지.

【청구항 6】

제 1항에 있어서, 상기 축합 반응 및 가수분해 반응이 0~200℃에서 0.1~100 시간 진행되는 것을 특징으로 하는 실록산계 수지.

【청구항 7】

제 1항에 있어서, 상기 유기용매로는 지방족 탄화수소 용매, 방향족 탄화수소 용매, 케톤계 용매, 에테르계 용매, 아세테이트계 용매, 알코올계 용매, 아미드계 용매, 실리콘계 용매 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 실록산계 수지.

【청구항 8】

제 1항에 있어서, 상기 수지의 중량평균 분자량이 3,000~300,000의 범위가 되는 것을 특징으로 하는 실록산계 수지.

【청구항 9】

상기 제 1항의 실록산계 수지를 유기용매에 녹여서 실리콘 기판 위에 코팅한 후, 열 경화시키는 단계를 포함하는 반도체 층간 절연막의 형성방법.

【청구항 10】

제 9항에 있어서, 상기 실록산계 수지 고형분 무게에 대해 1~70 중량% 함량으로 기공형 성물질을 혼합하는 것을 특징으로 하는 반도체 층간 절연막의 형성방법.

【청구항 11】

제 9항에 있어서, 상기 기공 형성물질이 덱스트린(cyclodextrin), 폴리카프로락톤(polycaprolactone) 또는 그의 유도체인 것을 특징으로 하는 반도체 층간 절연막의 형성방법.

【청구항 12】

제 9항에 있어서, 상기 유기용매로는 지방족 탄화수소 용매, 방향족 탄화수소 용매, 케톤계 용매, 에테르계 용매, 아세테이트계 용매, 알코올계 용매, 아미드계 용매, 실리콘계 용매 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 반도체 층간 절연막의 형성방법.

【청구항 13】

제 9항에 있어서, 상기 유기용매가 실록산계 수지와 기공형성 물질을 포함하는 고형분 무계에 대해 20~99.9 중량% 범위에서 사용되는 것을 특징으로 하는 반도체 층간 절연막의 형성 방법.

【청구항 14】

제 9항에 있어서, 상기 실록산계 수지가 스핀코팅을 통해 도포되는 것을 특징으로 하는 반도체 층간 절연막의 형성방법.

【청구항 15】

제 9항에 있어서, 상기 열 경화가 150~600℃에서 1~150분 동안 진행되는 것을 특징으로 하는 반도체 층간 절연막의 형성방법.

【청구항 16】

제 1항에 의한 실록산계 수지로 이루어지 반도체 층간 절연막.

【청구항 17】

제 16항에 있어서, 기공 형성 물질에 의해 미세기공이 형성된 것을 특징으로 하는 반도체 층간 절연막.

【청구항 18】

제 16항에 있어서, 상기 기공 형성물질로 텍스트린(cyclodextrin), 폴리카프로락톤(polycaprolactone) 또는 그의 유도체가 사용된 것을 특징으로 하는 반도체 층간 절연막.